

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012845

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C09J179/08  
C08G 73/10  
C08J 5/18  
C08K 3/00  
C08L 63/00  
C08L 79/08  
C08L 83/07  
C09J 7/00  
H01L 21/52

(21)Application number : 2000-193683

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.2000

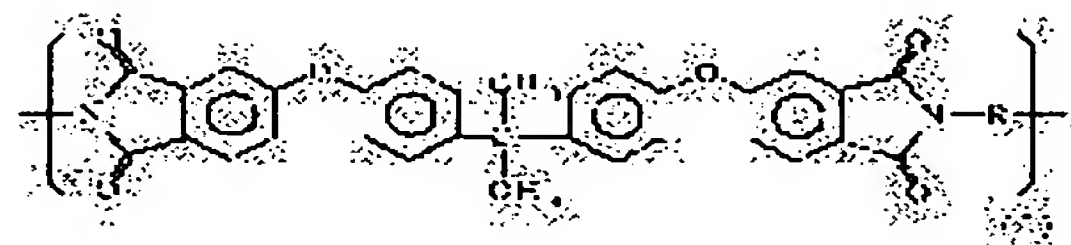
(72)Inventor : AICHI KATSUhide  
MASUKO TAKASHI  
HASEGAWA YUJI  
TAKEDA SHINJI

## (54) ADHESIVE FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive film for die bond, having good adhesion in a hot condition, and high reliability in a condition of high temperature and high humidity, and further to provide a semiconductor device obtained by using the adhesive film.

SOLUTION: This adhesive film contains a polyimide resin having a repeating unit represented by general formula (I) (wherein, R is a divalent organic group as a diamine residue). The semiconductor device is obtained by sticking semiconductor elements to each other or the semiconductor element to a supporting member by using the adhesive film.



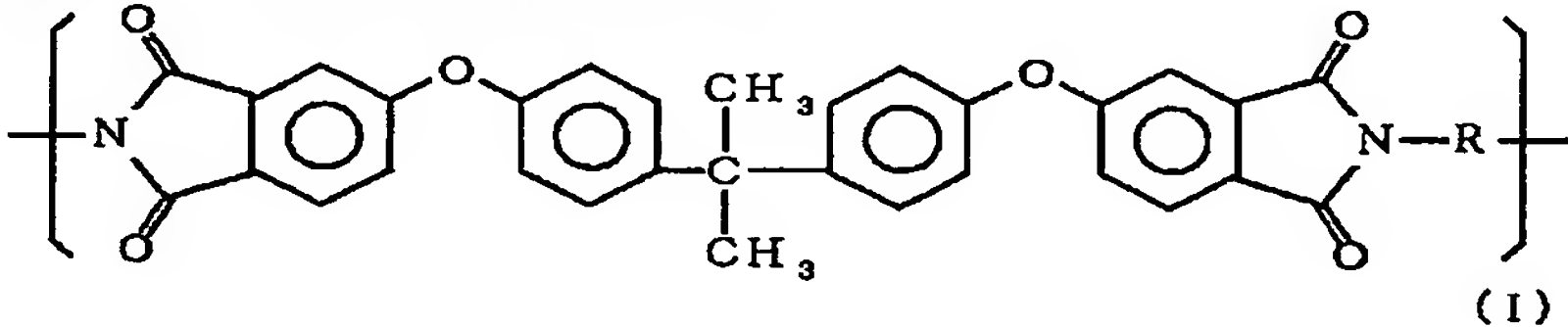
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z 4 F 0 7 1
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 J 0 0 4
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 4 0
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 4 3
審査請求    未請求    請求項の数4    O L    (全 11 頁)    最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-193683(P2000-193683)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年 6 月28日 (2000. 6. 28)	(72) 発明者	愛知 且英 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社総合研究所内
		(72) 発明者	増子 崇 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社総合研究所内
		(72) 発明者	長谷川 雄二 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】    接着フィルム及び半導体装置

(57) 【要約】  
【課題】    良好な熱時接着力持ち、かつ高温高湿条件における信頼性が高いダイボンド用接着フィルム及びこれを用いた半導体装置を提供する。  
【解決手段】    下記一般式 (I) で表される繰り返し単\*

\* 位を有してなるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム及びこの接着フィルムを用いて、半導体素子同士又は半導体素子と支持部材とを接着してなる半導体装置。  
【化1】

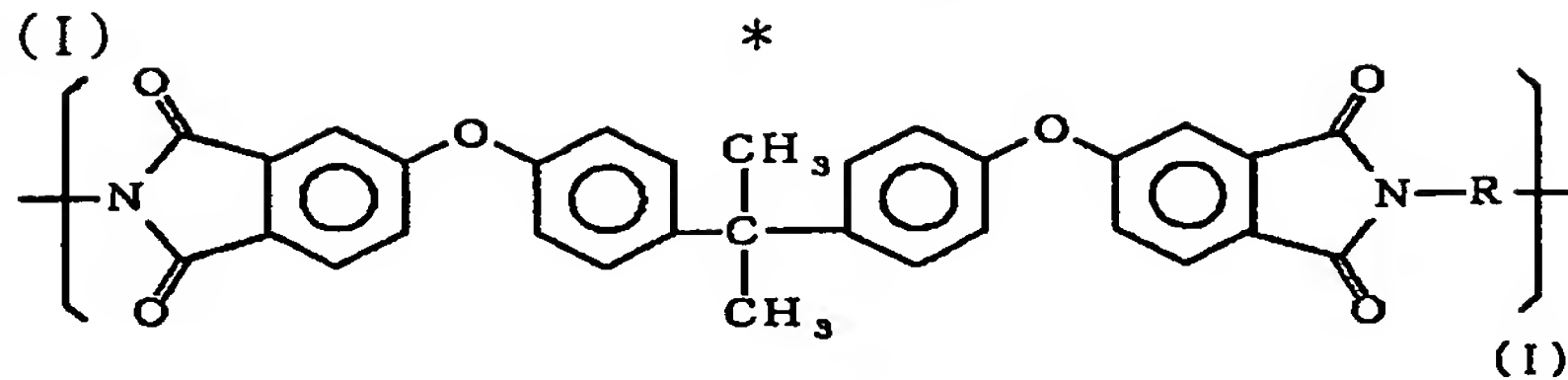


(但し R はジアミン残基としての二価の有機基である)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

\* 【化1】



(但し R はジアミン残基としての二価の有機基である)

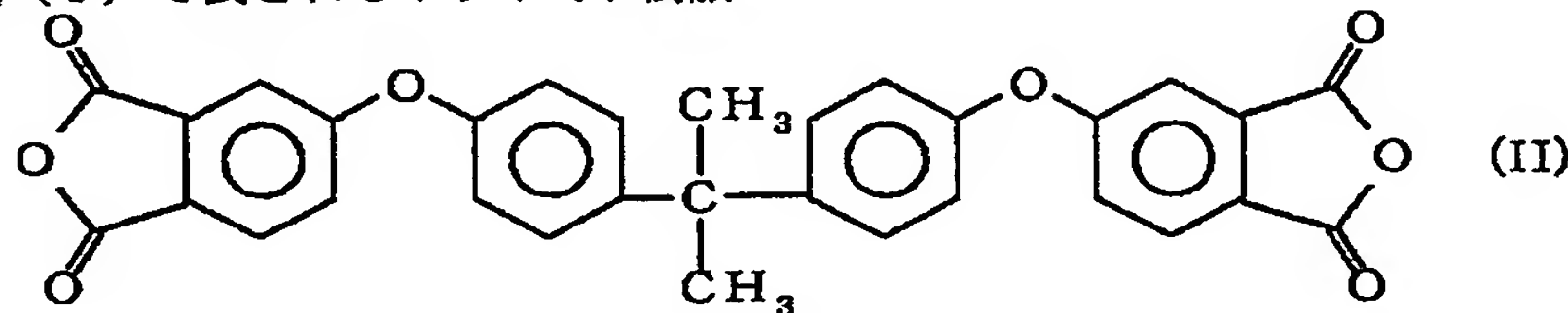
※ が、全テトラカルボン酸二無水物の 30 モル % 以上を式

で表される繰り返し単位を有してなるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム。

(II)

【化2】

【請求項2】 一般式 (I) で表されるポリイミド樹脂※



で示されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるものである請求項1記載の接着フィルム。

【請求項3】 (A) 一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂 100 重量部に対して、

(B) 熱硬化性樹脂 200 重量部以下及び (C) フィラー 8000 重量部以下を含有してなる請求項1又は2記載の接着フィルム。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の接着フィルムを用いて、半導体素子同士又は半導体素子と支持部材とを接着してなる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC、LSI等の半導体素子とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接合材料、すなわちダイボンディング用材料として用いられる接着フィルムおよびそれを用いて製造される半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIとリードフレームの接合にはAu-Si共晶合金、半田あるいは銀ペースト等が用いられている。Au-Si共晶合金は、耐熱性及び耐湿性は高いが、弾性率が大きいため大型チップへ適用した場合に割れやすいほか、高価である難点がある。半田は安価であるものの、耐熱性が劣り、更に弾性率はAu-Si共晶合金と同様に高く、大型チップへ適用が困難である。

【0003】一方、銀ペーストは安価で、耐湿性が高く、弾性率も上記3者の中では最も低く、350℃の熱圧着型ワイヤボンダーに適用できる耐熱性も有するので、現在はICやLSIとリードフレームの接着用材料の主流である。しかし、近年ICやLSIの高集積化が

進み、それに伴ってチップが大型化しているなかで、ICやLSIとリードフレームを銀ペーストで接合しようとする場合、銀ペーストをチップ全面に広げ塗布するには困難を伴う。

【0004】マイクロエレクトロニック マニファクチャリング アンド テスティング (MICROELECTRONIC MANUFACTURING AND TESTING 1985年10月) に、導電性フィラーを熱可塑性樹脂に充填したダイボンド用の接着フィルムが報告された。これは熱可塑性樹脂の融点付近まで温度を上げ、加圧接着するものである。上記雑誌で報告された導電性接着フィルムは、融点が高い熱可塑性樹脂を選んで用いると接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージは少なくてすむ。しかし、熱時接着力が低いのでダイボンド後の熱処理、例えばワイヤボンド、封止工程等に耐えられない。そのような熱処理に耐えられるように融点の高い熱可塑性樹脂を用いると、接着温度が高くなり、リードフレームの酸化等のダメージを受ける問題がある。

【0005】これらを解決するものとして、特定のポリイミド樹脂を用いた接着フィルム、これに導電性フィラーもしくは無機フィラーを含有するダイボンド用接着フィルムがある (特開平6-145639号公報、特開平7-228697号公報、特開平11-92744号公報他)。

【0006】このダイボンド用接着フィルムは比較的低温で接着でき、かつ良好な熱時接着力をもっている。このため42アロイリードフレームばかりでなく、銅リードフレーム及び絶縁性支持基盤にも好適に使用できる。しかしながら近年の半導体実装方式は、従来の半導体実装方法よりも小型化、薄型化を達成するために、半導体素子を保護する封止部材を削減しているため、ダイボンド用接着フィルムが従来よりも周囲の温度や湿度の影響を受けやすく、高温高湿条件下における信頼性を確保す

20

30

40

50

ることが困難になっている。

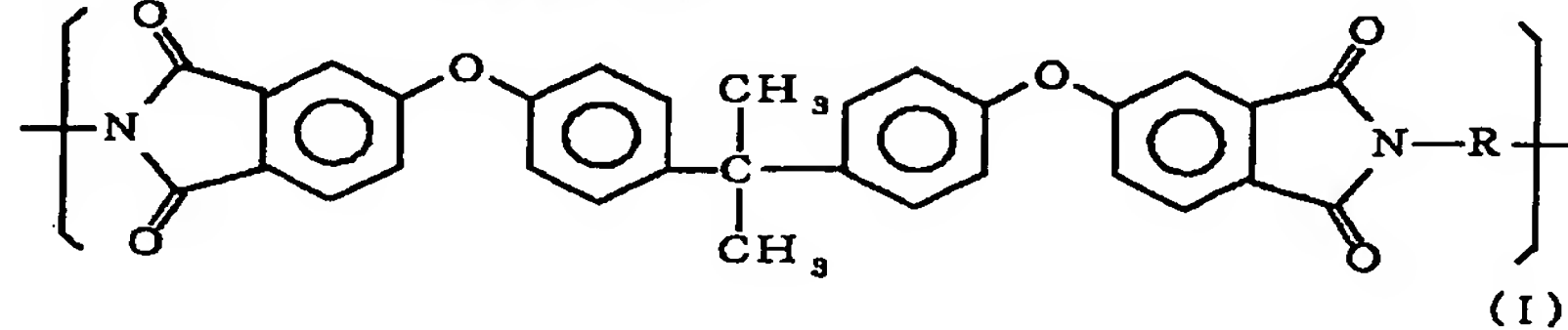
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、良好な熱時接着力持ち、かつ高温高湿条件における信頼性が高いダイボンド用接着フィルム及びこれを用いた半導体装置を\*

\* 提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式 (I) 【化3】



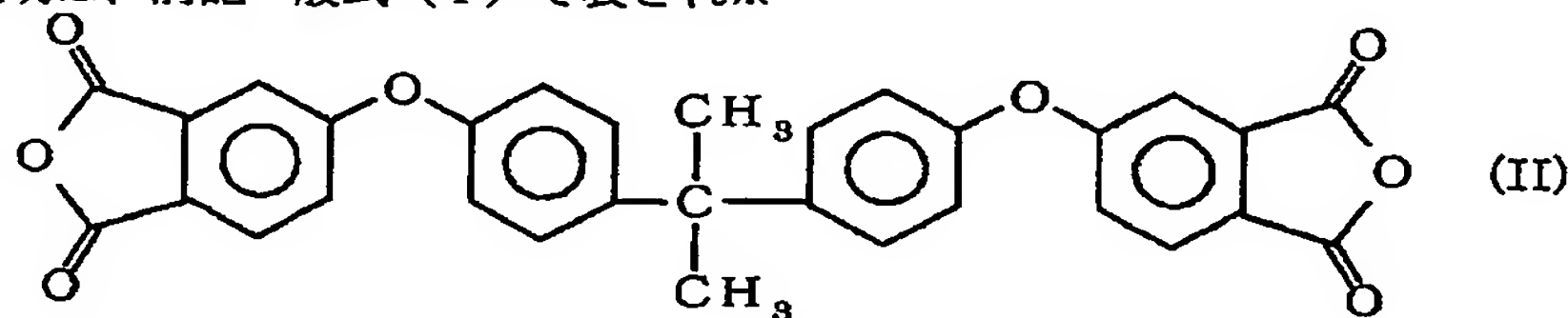
(I)

(但しRはジアミン残基としての二価の有機基である) で表される繰り返し単位を有してなるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルムに関する。

【0009】また本発明は、前記一般式 (I) で表され\*

※るポリイミド樹脂が、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を式 (II)

【化4】



(II)

で示されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるものである接着フィルムに関する。

【0010】また本発明は、(A) 一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂100重量部に対して、(B) 熱硬化性樹脂200重量部以下、及び (C) フィラー8000重量部以下を含有してなる前記接着フィルムに関する。また本発明は、前記の接着フィルムを用いて、半導体素子同士又は半導体素子と支持部材を接着してなる半導体装置に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いる一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂は、式 (I) で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得ることができる。式 (II) で示されるテトラカルボン酸二無水物は、全テトラカルボン酸二無水物のうち、30モル%以上用いることが好ましく、50モル%以上用いることがより好ましく、70モル%以上用いることがさらに好ましい。

【0012】式 (II) のテトラカルボン酸二無水物と共に使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジ

カルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジ

30

40

50

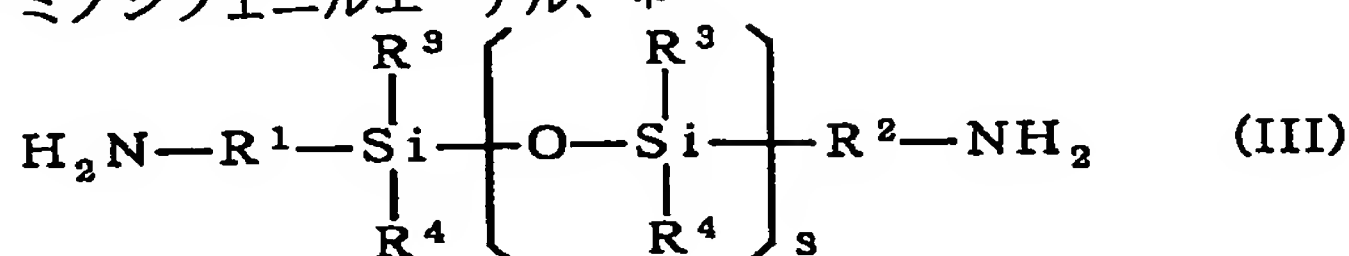


カルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル) ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物) スルホン、ビスシクロ(2, 2, 2)オクト(7)-エン2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0013】本発明の接着フィルムに係るポリイミド樹脂の他の製造原料のジアミンとしては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、\*

\* 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-bis(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-bis(3, 4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-bis(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-bis(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-bis(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミン、一般式(III)で表されるジアミノシロキサン

【化5】



【式(III)中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は二価の炭化水素基、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は一価の炭化水素基を示し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ はそれぞれが同一でも異なっていてもよく、 $s$ は1以上の整数を表す】などを用いることができる。

【0014】その例として、1, 1, 3, 3-テトラメ

チル-1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3

ービス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(3-アミノブチル)ジシロキサン、1, 3-ジメチルー1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルー1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニルー3, 3-ジメチルー1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルー1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルー1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピルー1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン等がある。これらのジアミンは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0015】テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルー2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等がある。

【0016】反応温度は80℃以下が好ましく、0～50℃がより好ましい。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0017】ポリイミドは、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃～250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。120℃～250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものが

ある。

【0018】化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、それぞれ1～8モルの範囲で使用するのが好ましい。また、接着力を向上させるため、ポリイミド樹脂にシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系添加剤等を適宜加えてもよい。

【0019】本発明の接着フィルムは、上記ポリイミド樹脂に熱硬化性樹脂及び/又はフィラーを含有させて接着フィルムとすることもできる。熱硬化性樹脂を用いる場合には、熱硬化性樹脂(B)としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂、あるいは1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物から選ぶことが好ましい。

【0020】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含む熱硬化性樹脂を用いる場合の接着フィルムは、(1)一般式(I)で示される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂(A)100重量部に対して、エポキシ樹脂を0～200重量部を使用することが好ましく、フェノール樹脂をエポキシ樹脂100重量部に対して、0～150重量部使用することが好ましく、硬化促進剤をエポキシ樹脂100重量部に対して、0～50重量部使用することが好ましい。これらは、有機溶媒に溶解し、(2)ベースフィルム上に塗布し、加熱することによりフィルムを製造できる。

【0021】熱硬化性樹脂が、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物である場合は、(1)一般式(I)で示される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂(A)100重量部に対して、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物を0～200重量部用いることが好ましく、1～150重量部用いることがより好ましく、これらを有機溶媒に溶解し、(2)ベースフィルム上に塗布し、加熱することによりフィルムを製造できる。

【0022】フィラーを含有させる場合、フィラー(C)としては、銀粉、金粉、銅粉等の導電性フィラー、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機物質フィラー等が挙げられる。フィラー含有の接着フィルムは、ポリイミド樹脂を有機溶媒に溶解後、フィラーを加え、必要に応じ他の成分を加え、混合・混練し、得られたペースト状混合物を、ベースフィルム上に均一に塗布し、加熱して製造することができる。

【0023】なお、熱硬化性樹脂を含有させた接着フィ

ルムは、熱時の剪断接着力が高くなる特徴がある。しかし、熱時のピール接着力は逆に低下するので、使用目的に応じて、熱硬化性樹脂含有又は非含有の接着フィルムとし、使い分けることができる。ここで熱硬化性樹脂とは、加熱により3次元網目構造を形成し、硬化する樹脂のことである。

【0024】熱硬化性樹脂を含有させる場合、熱硬化性樹脂の量は、ポリイミド樹脂(A)100重量部に対して0~200重量部が好ましく、0~150重量部とすることがより好ましく、1~100重量部とすることがさらに好ましい。200重量部を超えるとフィルム形成性が悪くなる傾向がある。

【0025】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂を選ぶ場合に、用いられるエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むもので、硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好ましい。このような樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールFもしくはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0026】エポキシ樹脂の量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し0~200重量部が好ましく、0~100重量部がより好ましく、1~90重量部とすることがさらに好ましい。200重量部を超えるとフィルム形成性が悪くなる傾向がある。

【0027】用いられるフェノール樹脂は、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するもので、このような樹脂としては例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール、フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂の量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0~150重量部が好ましく、0~120重量部であることがより好ま\*

\*しく、10~100重量部とすることがさらに好ましい。150重量部を超えると硬化性が不充分となる傾向がある。

【0028】硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化させるために用いられるものであれば特に制限はない。このようなものとしては例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチルー4-メチルイミダゾール-1,8-ジアザビシクロ

(5.4.0)ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が用いられる。これらは、2種以上を併用してもよい。

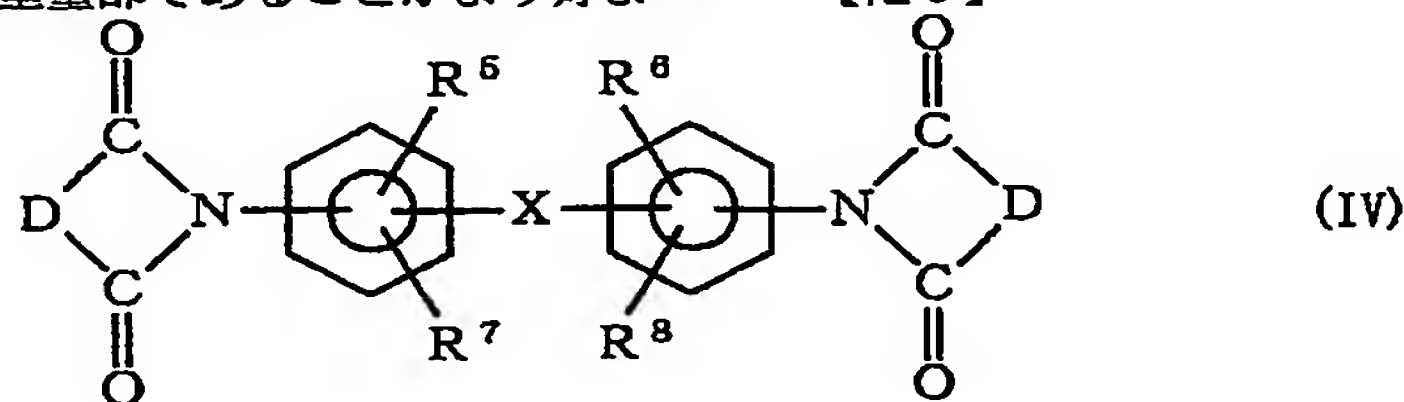
【0029】硬化促進剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0~50重量部が好ましく、0~20重量部がより好ましく、0.1~10重量部とすることがさらに好ましい。ここで50重量部を超えると保存安定性が悪くなる傾向がある。

【0030】上記接着フィルムの製造の際に用いる有機溶媒は、材料を均一に溶解、混練又は分散できるものであれば制限はなく、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等がある。

【0031】熱硬化性樹脂として、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物を使用する場合、その化合物の例としては、オルトビスマレイミドベンゼン、メタビスマレイミドベンゼン、パラビスマレイミドベンゼン、1,4-ビス(p-マレイミドクミル)ベンゼン、1,4-ビス(m-マレイミドクミル)ベンゼンのほか、下記の式(IV)~(VII)で表されるイミド化合物等がある。

【0032】

【化6】



〔式(IV)中、XはO、CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、S、C(=O)、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエチ

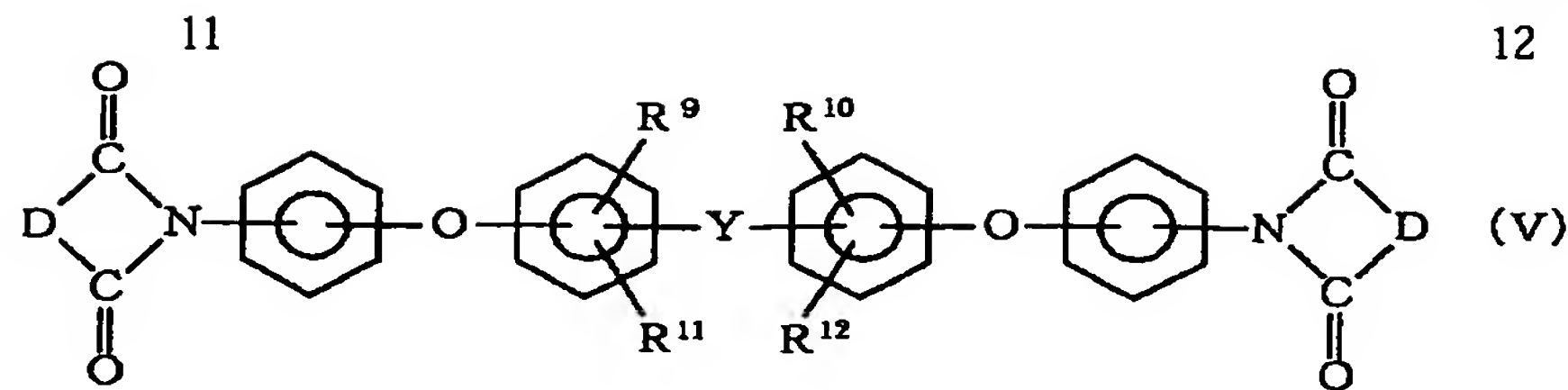
レン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す〕

【0033】

【化7】



(7)

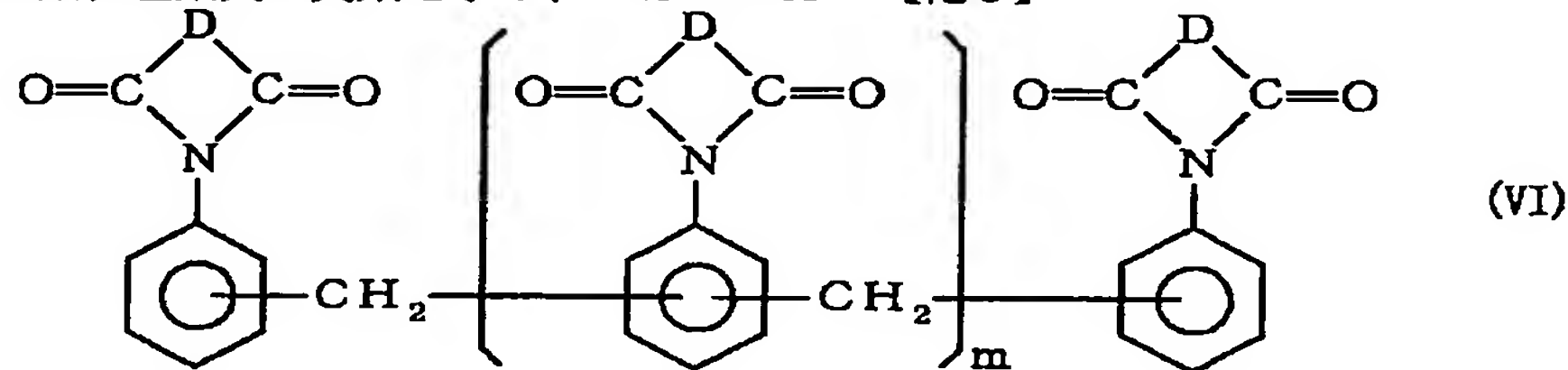


〔式(V)中、YはO、CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、S、C  
O、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>  
及びR<sup>12</sup>はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低  
級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエ

\*チレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示  
する]

【0034】

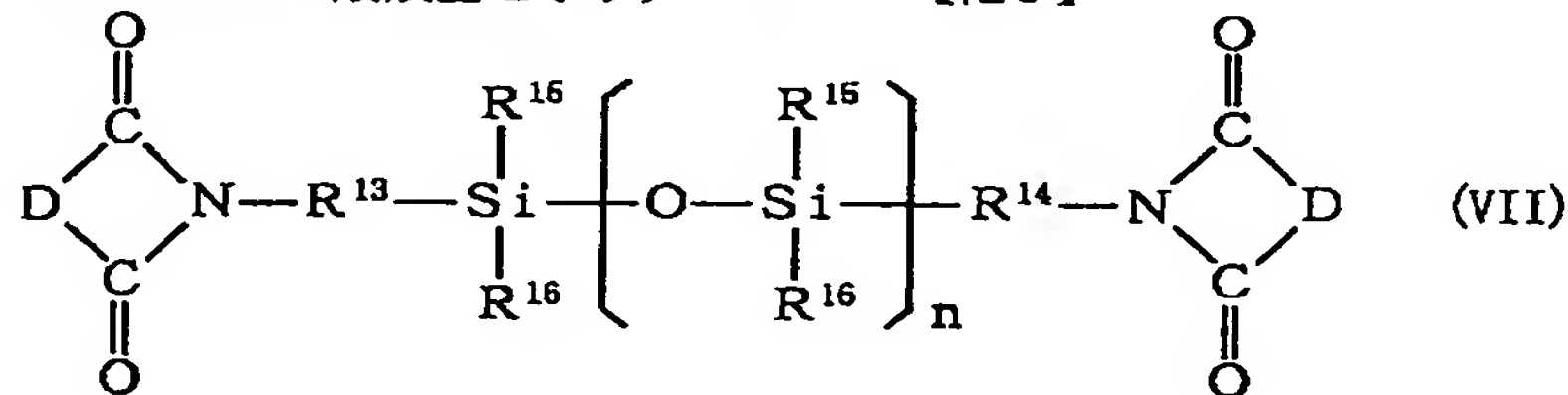
【化8】



〔式(VI)中、mは0~4の整数を示し、Dはエチレン  
性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す]

※【0035】

※【化9】



〔式(VI)中、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は二価の炭化水素基、R<sup>15</sup>  
及びR<sup>16</sup>は一価の炭化水素基を示し、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>  
とR<sup>16</sup>はそれぞれが同一でも異なってもよく、Dは  
エチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を  
示し、nは1以上の整数を表す]

【0036】なお、各構造式において、Dで示されるエ  
チレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基とし  
ては、マレイン酸残基、シトラコン酸残基などが挙げら  
れる。

【0037】本発明で用いられるイミド化合物の量は、  
ポリイミド樹脂100重量部に対して0~200重量部  
が好ましく、0~150重量部がより好ましく、1~1  
00重量部がさらに好ましい。200重量部を超えると  
フィルム形成性が悪くなる傾向がある。

【0038】式(IV)のイミド化合物としては、例え  
ば、4,4-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4,  
4-ビスマレイミドジフェニルメタン、4,4-ビスマ  
レイミド-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,  
4-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4,4-ビス  
マレイミドジフェニルスルフィド、4,4-ビスマレイ  
ミドジフェニルケトン、2,2'-ビス(4-マレイミ  
ドフェニル)プロパン、4,4-ビスマレイミドジフェ  
ニルフルオロメタン、1,1,1,3,3,3-ヘキサ  
フルオロ-2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロ  
パン等がある。

【0039】式(V)のイミド化合物としては、例え

ば、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニ  
ル]エーテル、ビス[4-(4-マレイミドフェノキ  
シ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-マレイミドフ  
ェノキシ)フェニル]フルオロメタン、ビス[4-(4  
-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス  
[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホ  
ン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニ  
ル]スルフィド、ビス[4-(4-マレイミドフェノキ  
シ)フェニル]ケトン、2,2-ビス[4-(4-マレイ  
ミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,  
3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-マ  
レイミドフェノキシ)フェニル]プロパン等があ  
る。

【0040】これらイミド化合物の硬化を促進するた  
め、ラジカル重合剤を使用してもよい。ラジカル重合剤  
としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキ  
サイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパー  
オキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパー  
オキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイド  
ロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等があ  
る。このとき、ラジカル重合剤の使用量は、イミド化合  
物100重量部に対して概ね0.01~1.0重量部が  
好ましい。

【0041】フィラーのうち、銀粉、金粉、銅粉等の導  
電性フィラーは接着剤に導電性又はチキソ性を付与する  
目的で添加され、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラ



ス、酸化鉄、セラミック等の無機物質フィラーは接着剤に低熱膨張性、低吸湿率を付与する目的で添加される。これら導電性フィラー又は無機物質フィラーは2種以上を混合して用いることもできる。また、物性を損なわない範囲で導電性フィラーと無機物質フィラーとを混合して用いてもよい。

【0042】フィラーの量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し0～8000重量部が好ましく、0～4000重量部の範囲がより好ましく、10～2000重量部の範囲がさらに好ましい。8000重量部よりも多いと接着性が低下する傾向がある。フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。

【0043】こうして得たワニス又はペースト状混合物をベースフィルム上に均一に塗布後、使用した溶媒が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60～200℃の温度で、0.1～30分間加熱して行うのが好ましい。その後、接着フィルムは、通常は、室温下にベースフィルムから剥がして使用される。

【0044】得られた接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックを含浸・硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の支持部材の接合に用いることができる。また、パッケージの種類に応じて、半導体素子同士を接合部に用いることもできる。

【0045】接合の条件は、前記したような半導体素子と支持部材との間又は半導体素子同士の間本発明の接着フィルムを挟み、加熱圧着して、両者を接着させる。加熱温度は、通常、100～300℃、0.1～300秒間である。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

【0047】合成例1

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン41g(0.1mol)及びジメチルアセトアミド150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシビス(フタル酸二無水物)52g(0.1mol)を少量ずつ添加した。室温で3時間反応させたのち、キシレン30gを加え、N<sub>2</sub>ガスを吹き込みながら150℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂(A1)を得た。

【0048】合成例2

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン43.2g(0.1mol)及びN-メチル-2-ピロリドン150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、室温で、4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシビス(フタル酸二無水物)52g(0.1mol)を加えた。5℃以下で5時間反応させ、無水酢酸20.4g(0.2mol)及びピリジン15.8g(0.2mol)を加え、1時間室温で攪拌した。この反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂(A2)を得た。

【0049】合成例3

温度計、攪拌機、塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン32.8g(0.08mol)、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン5.08g(0.02mol)及びジメチルアセトアミド100gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシビス(フタル酸二無水物)41.6g(0.08mol)及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物6.44g(0.02mol)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴中で3時間、更に室温で4時間反応させた後、無水酢酸25.5g(0.25mol)及びピリジン19.8g(0.25mol)を添加し、2時間室温で攪拌した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂(A3)を得た。

【0050】合成例4

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン41g(0.1mol)及びジメチルアセトアミド150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、4, 4'-イソプロピリデンジフェニル-ビス(トリメリテート二無水物)59.2g(0.1mol)を少量ずつ添加した。室温で3時間反応させたのち、キシレン30gを加え、N<sub>2</sub>ガスを吹き込みながら150℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂(A4)を得た。

【0051】実施例1～3及び比較例1

配合表(表1)に示す通り、No.1～4のワニスを調合した。なお、表1において、種々の記号は下記の意味である。

【0052】YDCN-702:東都化成(株)製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量220)

50 N-865:大日本インキ化学工業(株)製、ビスフェノ

ールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量208）  
H-1：明和化成(株)製、フェノールノボラック樹脂  
（OH当量106）  
VH-4170：大日本インキ化学工業(株)製、ビスフ  
ェノールAノボラック樹脂（OH当量118）  
TPPK：東京化成(株)製、テトラフェニルホスホニウ  
ムテトラフェニルボラート

\* 2P4MHZ：四国化成(株)製、キュアゾール2P4M  
HZ  
TCG-1：徳力化学(株)製、銀粉  
DMAC：ジメチルアセトアミド  
DMF：ジメチルホルムアミド  
【0053】  
【表1】

表 1 (数字の単位は重量部)

材 料	ワ ニ ス			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
ポリイミド	A 1 100	A 2 100	A 3 100	A 4 100
エポキシ樹脂	N-856 10	N-856 100	YDCN-702 100	N-856 10
フェノール樹脂	VH-4170 5.6	VH-4170 70	H-1 48	VH-4170 5.6
硬化促進剤	TPPK 0.5	TPPK 10	2P4MHZ 1	TPPK 0.5
溶 媒	DMF 300	DMF 1000	DMAC 1000	DMF 300

【0054】 調合したNo.1～4のワニスを各々30～  
50μmの厚さにポリプロピレンフィルム（ベースフィ  
ルム）上に塗布し、80℃で10分、つづいて150℃  
で30分加熱し、その後、室温でベースフィルムを剥が  
して除き、接着フィルムを得た。

※ 【0055】〔評価試験〕実施例1～3及び比較例1で  
得られた接着フィルムについて、高温高湿条件下の信頼  
性評価とピール接着力の測定を行った（表2）。  
【0056】  
【表2】

表 2

項 目		接着フィルム			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
高温高湿下での信頼性		500時間よ り長い	500時間よ り長い	500時間よ り長い	100時間未 満
ピール接着力 (kgf/chip)	接着温度： 180℃	1.8	1.7	2.0	1.5
	接着温度： 250℃	2.0	2.5	2.3	2.0

【0057】 なお、高温高湿条件下での信頼性の評価法  
及びピール接着力の測定法は以下の通り。  
（高温高湿条件下での信頼性） 接着フィルムを8mm×1  
0mmの大きさに切断し、これを5mm×8mmの穴のあいた  
枠状のフレーム2枚の間に挟み、1000gの荷重をかけ  
て、180℃又は250℃で5秒間圧着させた。この  
試験片を121℃2気圧の状態に保たれたプレッシャー  
クッカー内に置き、100時間ごとにフィルムの色相、  
厚みの変化を観察した。  
【0058】（接着力測定） 接着フィルムを8mm×8mm  
の大きさに切断し、これを8mm×8mmのシリコンチップ

と銅リードフレームの間に挟み、1000gの荷重をかけ  
て、180℃又は250℃で5秒間圧着させたのち、  
250℃、20秒加熱時の引剥し強さを測定した。  
【0059】  
【発明の効果】 本発明の接着フィルムは高温高湿下の信  
頼性に優れ、かつ接着力も高い。そのため、ダイボン  
ド用として42アロイリードフレーム、銅リードフレー  
ム、絶縁性支持基板を用いた次世代の半導体実装技術に  
も好適に使用できる。この接着フィルムを用いて製造さ  
れる半導体装置は、高温高湿下の信頼性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C O 8 L	79/08	C O 8 L	Z 5 F 0 4 7
	83/07		
C O 9 J	7/00	C O 9 J	
H O 1 L	21/52	H O 1 L	E

(72)発明者 武田 信司  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内



F ターム(参考) 4F071 AA41 AA42 AA60 AA67 AB01  
AB18 AB26 AB28 AB29 AC12  
AE15 AE17 AH12 BA02 BB02  
BC01  
4J002 AA022 CC033 CC073 CD042  
CD052 CD062 CD112 CD122  
CM041 CM043 CP093 CP123  
CP171 DA078 DE098 DE118  
DE148 DJ018 DL008 DM008  
EK000 EQ026 ET000 ET006  
EU027 EU096 EU116 EW136  
EW176 EY016 FD018 FD118  
FD143 FD146 GJ01 GQ05  
HA05  
4J004 AA11 AA12 AA13 AB01 AB05  
BA02 FA05  
4J040 EC061 EC062 EC071 EC072  
EC101 EC102 EF041 EF042  
EH031 EH032 GA30 HA066  
HA136 HA306 HA346 HA366  
JA09 JB02 KA32 KA39 LA06  
LA07 LA08 MA02 MA05 MA09  
MA10 NA20 PA30 PA33  
4J043 PA02 PA04 PA08 PA19 PC015  
PC115 PC135 PC145 PC195  
QB31 RA34 SA06 SA42 SA54  
SA81 SA85 SB01 SB02 TA14  
TA22 TA42 TA61 TA74 TA78  
TB01 TB02 UA012 UA022  
UA032 UA042 UA052 UA121  
UA122 UA131 UA132 UA141  
UA142 UA152 UA252 UA262  
UA332 UA382 UA622 UA761  
UA762 UB011 UB012 UB021  
UB022 UB051 UB061 UB062  
UB121 UB122 UB132 UB151  
UB152 UB281 UB282 UB301  
UB302 UB312 UB351 VA011  
VA021 VA022 VA032 VA051  
VA061 VA062 VA091 VA092  
VA102 WA09 XA16 XA17  
YA06 YA08 ZA02 ZA05 ZA12  
ZB01 ZB11 ZB47  
5F047 AA10 AA11 AA14 BA23 BA33  
BB03

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年5月8日(2003. 5. 8)

【公開番号】特開2002-12845(P2002-12845A)

【公開日】平成14年1月15日(2002. 1. 15)

【年通号数】公開特許公報14-129

【出願番号】特願2000-193683(P2000-193683)

【国際特許分類第7版】

C09J 179/08

C08G 73/10

C08J 5/18 CFG

C08K 3/00

C08L 63/00

79/08

83/07

C09J 7/00

H01L 21/52

【F I】

C09J 179/08 Z

C08G 73/10

C08J 5/18 CFG

C08K 3/00

C08L 63/00 A

79/08 Z

83/07

C09J 7/00

H01L 21/52 E

【手続補正書】

【提出日】平成15年1月21日(2003. 1. 2

1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

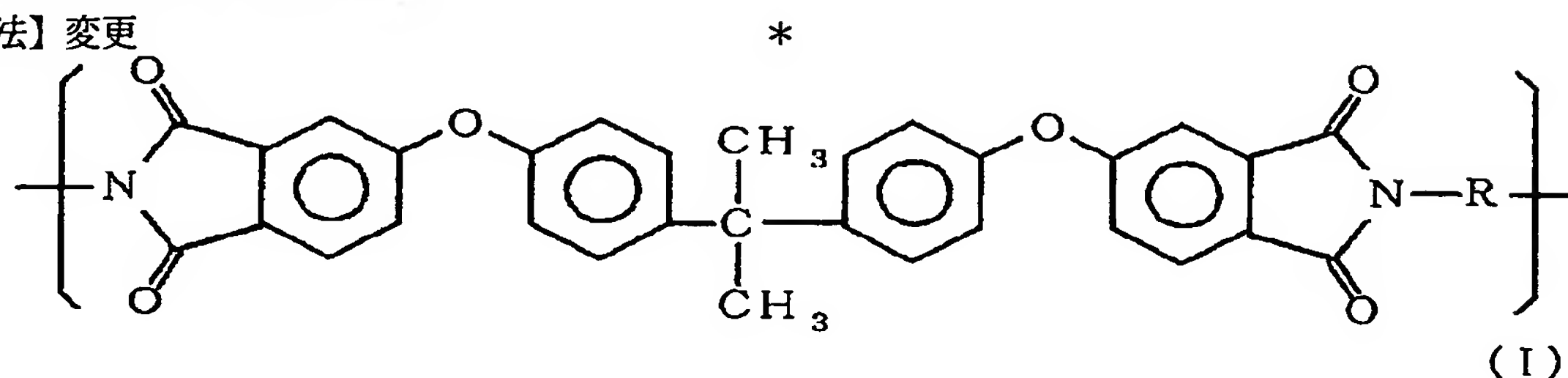
【補正方法】変更

\* 【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)

【化1】

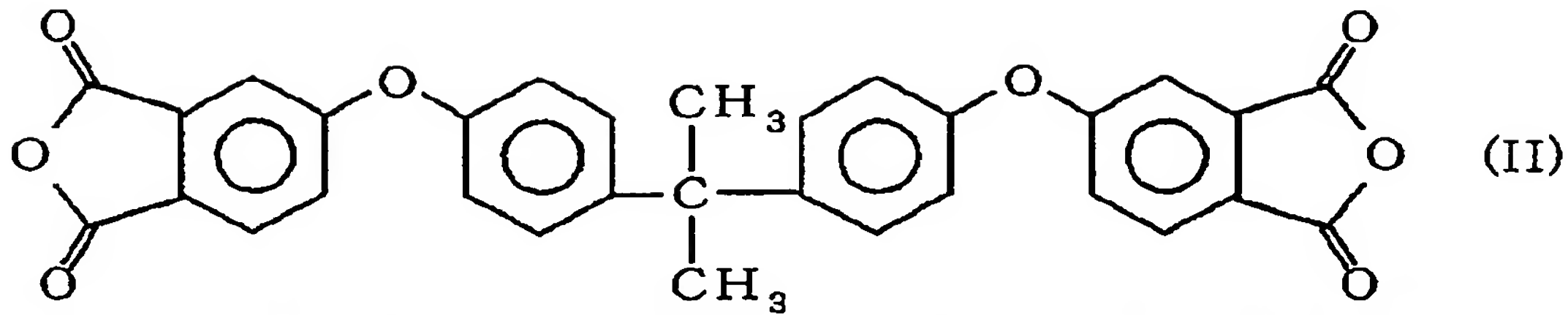


(但しRはジアミン残基としての二価の有機基である)で表される繰り返し単位を有してなるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム。

【請求項2】 一般式(I)で表されるポリイミド樹脂

が、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を式(II)

【化2】



で示されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるものである請求項1記載の接着フィルム。

【請求項3】 さらに熱硬化性樹脂を含有してなる請求項1又は2記載の接着フィルム。

【請求項4】 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂又はイミド化合物である請求項3記載の接着フィルム。

【請求項5】 (A) 一般式(I)で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂100重量部に対して、

(B) 熱硬化性樹脂200重量部以下及び(C) フィラー8000重量部以下を含有してなる請求項1又は2記載の接着フィルム。

【請求項6】 半導体素子同士又は半導体素子と支持部材とを接着するための接着フィルムである請求項1～5\*

\* のいずれかに記載の接着フィルム。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の接着フィルムを用いて、半導体素子同士又は半導体素子と支持部材とを接着した構造を有してなる半導体装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

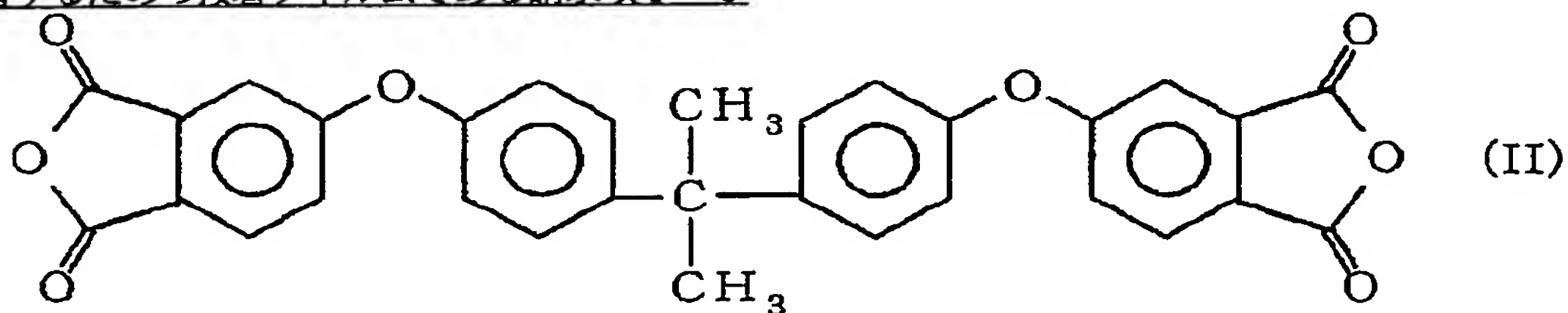
【補正対象項目名】 0009

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0009】 また本発明は、前記一般式(I)で表されるポリイミド樹脂が、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を式(II)

【化4】



で示されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるものである接着フィルムに関する。また本発明は、さらに熱硬化性樹脂を含有してなる前記接着フィルムに関する。また本発明は、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂又はイミド化合物である前記接着フィルムに関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0010

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0010】 また本発明は、(A) 一般式(I)で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂100重量部に対して、(B) 熱硬化性樹脂200重量部以下、及び

(C) フィラー8000重量部以下を含有してなる前記接着フィルムに関する。また本発明は、半導体素子同士又は半導体素子と支持部材とを接着するための前記接着

フィルムに関する。また本発明は、前記の接着フィルムを用いて、半導体素子同士又は半導体素子と支持部材を接着してなる半導体装置に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0044

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0044】 得られた接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックを含浸・硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の支持部材の接合に用いることができる。また、パッケージの種類に応じて、半導体素子同士の接合に用いることもできる。